

**MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):**

(19) 【日本国特許庁】  
 (JP)

(19)[Japanese Patent Office (JP)]

(12) 【公開特許公報】  
 (A)

(12)[*laid-open (kokai) patent application number*]  
 (A)

(11) 【特許出願公開】  
 平1-299019

(11)[**Patent application public presentation**]  
 common 1-299019

(51) 【Int. Cl. 4】  
 B29C 55/12  
 C08J 5/18  
 //C08G 63/18  
 B29K 67 : 00

(51)[**Int.Cl.4**]  
 B29C 55/12  
 C08J 5/18  
 //C08G 63/18  
 B29K 67:00

B29L 7 : 00

B29L 7:00

【識別記号】  
 CFD  
 NNC

[**Identification symbol**]  
 CFD  
 NNC

【庁内整理番号】  
 7446-4F  
 8720-4F  
 6904-4J

[**An internal arrangement number**]  
 7446-4F  
 8720-4F  
 6904-4J

(43) 【公開】  
 平成1年 (1989) 12月1日

(43)[**Public presentation**]  
 December 1st, Heisei 1 (1989)

【4F 審査請求】  
 未請求

[**4F Request for examination**]  
 UNREQUESTED

【請求項の数】 1

[**NUMBER OF CLAIMS**] One

【全頁数】 3

[**Total Pages**] Three

(54) 【発明の名称】  
 ポリエステル2軸配向フィル

(54)[**TITLE**]  
 Polyester biaxial film

ム

(21)【特願】  
 昭 63-129598

(21)[Application for patent]  
 Showa 63-129598

(22)【出願】  
 昭 63 (1988) 5 月 26 日

(22)[Application]  
 Showa 63 (1988) May 26th

(72)【発明者】  
 東雲 修身 京都府宇治市宇治小桜沼 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72)[Inventor]  
 Shinonome Osami

(72)【発明者】  
 和泉 智之 京都府宇治市宇治小桜 23 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72)[Inventor]  
 Izumi Tomoyuki

(71)【出願人】  
 ユニチカ株式会社 兵庫県尼崎市東本町 1 丁目 50 番地

(71)[Applicant]  
 Unitika Ltd.

## 【明細書】

## [Specification]

【1. 発明の名称】  
 ポリエステル 2 軸配向フィルム

[1. TITLE]  
 Polyester biaxial film

【2. 特許請求の範囲】  
 (1) ポリ-1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレートまたはこれを主成分とするポリエステルからなり、X 線回折法によって測定される微結晶サイズおよび面配向度がそれぞれ 40~80 Å および 80% 以上であることを特徴とするポリエステル 2 軸配向フィルム。

[2. claim]  
 (1) It consists of polyester which make a main component a poly- 1,4- cyclohexylene dimethylene terephthalate or this. Fine crystal size and the degree of surface orientation which are measured with a X ray diffraction method are respectively 40 - 80 angstroms and 80 % or more.

The polyester biaxial film characterized by the above-mentioned.

## 【3. 発明の詳細な説明】

## [3. DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]

## 【産業上の利用分野】

## [INDUSTRIAL APPLICATION]

本発明は力学的性質や寸法安定性の優れたポリ-1, 4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート系2軸配向ポリエステルフィルムに関するものである。

**【従来の技術および発明が解決しようとする課題】**

ポリ-1, 4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート(以下PCHDMTと称す)系ポリエステルは、従来から大量生産されているポリエチレンテレフタレート系ポリエステルに比し、融点が高いためそのフィルムは耐熱性が要求される分野、特に熱転写フィルム、フレキシブルプリントサーキット、磁気テープなどではより有望であると考えられている。しかしながら実際にはその工業化はごく限られた量でしかないので現状である。この理由としてはPCHDMT系ポリエステルは強度、タフネス、寸法安定性などの性質が十分にはポリエチレンテレフタレート系に較べ発現しにくく、実用面で多くの問題が生ずることにある。

例えば特開昭60-69133号公報にはPCHDMT2軸配向ポリエステルフィルムの寸法安定性向上について述べられているが、強度面における性能不足は免れ得ないところである。

本発明者らはPCHDMT系ポリエステルフィルムにおけるこのような問題を解決すべく種々検討した結果、特定の微細構造を持つPCHDMT系ポリエステル2軸配向フィルムは優れた力

This invention relates to the poly-1,4-cyclohexylene dimethylene terephthalate group biaxial polyester film which was excellent in a mechanical property or dimensional stability.

**[A PRIOR ART and a PROBLEM ADDRESSED]**

Poly-1,4-cyclohexylene dimethylene terephthalate (PCHDMT is called below) group polyester is compared with polyethylene telephthalate group polyester by which mass production is conventionally carried out.

Since a melting point is high, it is considered that the film is more promising in the field as which heat resistance is required in particular a thermal transfer film, a flexible print circuit, and a magnetic tape.

However, the present condition is the quantity to which the industrialization was very restricted, in fact.

As this reason, properties, such as strength, toughness, and dimensional stability, cannot express PCHDMT type polyester sufficiently compared with a polyethylene telephthalate group. It is in many problem being generated in respect of practical use.

For example, the improvement of PCHDMT biaxial polyester film in dimensional stability is stated to the unexamined Japanese patent No. 60-69133 gazette.

However, it may just avoid the deficiency in performance in a strength surface.

The present inventors did various study that such a problem in PCHDMT type polyester film should be solved.

PCHDMT type polyester biaxial film which has a specific fine structure as a result knew that the excellent mechanical property was shown, and reached this invention.

学的性質を示すことを知り、本発明に到達した。

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、PCHDMT またはこれを主成分とするポリエスチルからなり、X 線回折法によって測定される微結晶サイズおよび面配向度がそれぞれ 40~80 Å および 80% 以上であることを特徴とするポリエスチル 2 軸配向フィルムである。

本発明において PCHDMT またはこれを主成分とするポリエスチルは、1, 4-シクロヘキサンジメタノールをグリコール成分、テレフタル酸をジカルボン酸成分とするポリエスチルまたはこれらの成分を主たる成分とし、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、キシリレングリコール、2, 2-ビス(β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホンなどのグリコール成分、アジピン酸、セバシン酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸などのジカルボン酸成分、ε-ヒドロキシカプロン酸、4-β-ヒドロキシエトキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸成分を少量(好ましくは 15 モル% 以下、さらに好ましくは 10 モル% 以下)共重合成分とするものであり、通常公知の方法で製造され得るものである。

尚、1, 4-シクロヘキサンジメタノールには、シス型とト

[SOLUTION OF THE INVENTION]

That is, this invention consists of polyester which make PCHDMT or this a main component.

Fine crystal size and the degree of surface orientation which are measured with a X ray diffraction method are respectively 40 - 80 angstroms and 80 % or more.

It is the polyester biaxial film characterized by the above-mentioned.

Polyester which make PCHDMT or this a main component in this invention is as follows. Polyester which sets 1,4- cyclohexane dimethanol as glycol component, terephthalic acid as a dicarboxylic acid component, or make these components be main components.

Dicarboxylic acid components, such as an ethylene glycol, diethylene glycol, polyethyleneglycol, A propylene glycol, 1,4-butanediol, xylylene glycol, 2,2- bis ((beta)-hydroxy ethoxyphenyl) propane, Glycol components, such as a bis ((beta)- hydroxy ethoxyphenyl) sulphone, Dicarboxylic acid components, such as adipic acid, a sebacic acid, an isophthalic acid, and 2,6- naphthalene dicarboxylic acid, (Hydroxycarboxylic acid components, such as epsilon)- hydroxy caproic acid and a 4-(beta)- hydroxy ethoxy benzoic acid). The above-mentioned component is set as a small amount (preferably 15 mol % or less, more preferably 10 mol % or less) co-polymerisation component, and it may manufacture by the well-known method usually.

In addition, cis type and trans form are present in 1,4- cyclohexane dimethanol.

In the melting point of polyester, trans form rich is preferable. The ratio of a usual cis type and a trans form is 50-80:50-20. It is good that it is 55-75:45-25 more preferably.

Moreover, as for polyester, it is preferable that the intrinsic viscosity in 25 degree C is 0.50 or more in a phenol / tetrachloroethane 1:1 (weight ratio) mixed solvent.

The characteristic of the polyester biaxial film

ランス型が存在するが、ポリエステルの融点という意味ではトランス型リッチの方が好ましく、通常シス型とトランス型の比率は 50-80 : 50~20、さらに好ましくは 55-75 : 45~25 であることが良い。また、ポリエステルはフェノール/テトラクロロエタン 1:1 (重量比) 混合溶媒中 25°Cでの固有粘度が 0.50 以上であることが好ましい。

本発明のポリエステル 2 軸配向フィルムの特徴は、X 線回折法によって測定される微結晶サイズおよび面配向度がそれぞれ 40~80 Å および 80% 以上であることである。微結晶サイズは (100) 回折ピークの半価幅より Scheller の式を使用して得られる結晶粒子サイズ (ACS) を意味するが、40~80 Å であることが必要である。ACS が 40 Å 未満では寸法安定性 (熱収縮特性) が悪く、80 Å を超えると脆い性質のフィルムとなってしまう。また、面配向度については面配向度 =  $100 \times (180 - \text{半価幅}) / 180$  で定義されるが、面配向度が 80% 未満では強伸度特性や縦、横の物性バランスが悪くなる。

本発明の 2 軸配向フィルムを製造する方法としては、フラット法同時 2 軸延伸と熱処理とを組み合わせることが好ましい。具体的には PCHDMT またはこれを主成分とするポリエステルからなる未延伸フィルム (未延伸フィルムは通常公知の溶融製膜法にて製造され得るが、ポリ

of this invention is that fine crystal size and the degree of surface orientation which are measured with a X ray diffraction method are respectively 40 - 80 angstroms and 80 % or more.

Fine crystal size means crystal grain size (ACS) obtained from the half peak width of a diffraction (100) peak using formula of Scheller. However, it is necessary to be 40-80 angstroms.

If ACS is less than 40 Angstroms, when dimensional stability (heat-shrinking characteristics) is bad and exceeds 80 angstroms, it will become the film of a brittle property.

Moreover, about the degree of surface orientation, it defines by degree of surface orientation =  $100 \times (180 - \text{half peak width}) / 180$ .

However, if the degree of surface orientation is 80 % less, the physical property balance of stretch characteristics, vertical, and width becomes bad.

As a method of manufacturing the biaxial oriented film of this invention, it is preferable to combine a flat method simultaneous biaxial extension and heat processing.

The unstretched film which consists of polyester which make PCHDMT or this a main component specifically (a unstretched film may be usually manufactured by the well-known melting film production method

However, the melting temperature of a

マーの溶融温度は 290~330°C が好ましく、またダイから吐出された膜状物は 60°C 以下に急冷して結晶化を抑えることが良い) を温度 90~150°C, 縦および横方向の延伸倍率をそれぞれ 2.5~5.0 倍になるようにかつ面延伸倍率が 8~15 倍程度となるようにフラット法同時 2 軸延伸した後、200~280°C さらに好ましくは 210~270°Cにおいて定長熱処理または±15% 以下の緊張もしくは弛緩熱処理を施す方法が採用される。

一般に高温処理は微結晶サイズを増大させる方向に働き、高倍率延伸や緊張処理あるいは低温延伸は面配向度の増大につながる。

本発明のポリエステル 2 軸配向フィルムを得るには上記条件を適宜組み合わせることがなされる。

### 【実施例】

#### 【実施例 1~5, 比較例 1~3】

シクロヘキサンジメタノール成分のシーストランス比率が 60:40, 融点 290°C、固有粘度 0.70 の PCHDMT のペレットをエクストルダー型溶融押出機に供給し、310°C でリップ巾 200mm、リップ間隔 0.8mm の T ダイから押出した。押出された溶融膜状物を 20°C に保たれたキャスティングローラーで冷却して未延伸フィルムを得、次いでテンター方式の同時 2 軸延伸を施し、さらに定長熱

polymer has 290-330 preferable degree C. Moreover as for the membranous substance spit out from the die, it is good to carry out rapid cooling to 60 degree C or less, and to control crystallization). The flat method simultaneous biaxial extension of the above-mentioned unstretched film was carried out so that the draw ratio of the temperature of 90-150 degree C, vertical, and a horizontal direction may respectively be increased 2.5 to 5.0 times and a surface draw ratio might become eight to about 15 times. After that, more preferably, 200-280 degree C of the methods of performing fixed length heat processing, the tension by the 15% or less, or relaxation heat processing is adopted in 210-270 degree C.

The role, high multiplying factor drawing, and the tension process or a cold drawing is generally connected with increase of the degree of surface orientation in the direction in which a high temperature process increases fine crystal size.

Combining above conditions with obtaining the polyester biaxial film of this invention suitably is made.

### 【Example】

#### 【Example 1-5, Comparative Example 1-3】

The cis-trans ratio of a cyclohexane dimethanol component supplies the pellet of PCHDMT of 60:40, 290 degree C of melting points, and the intrinsic viscosity 0.70 to an extruder type melting extruder.

It is under extrusion from a T die with a rip width of 200 mm, and a rip space of 0.8 mm at 310 degree C.

The extruded melting membranous substance is cooled with the casting roller kept at 20 degree C, and a unstretched film is obtained. Subsequently the simultaneous biaxial extension of a tenter system is given.

Furthermore after performing fixed length heat processing, it trims and the oriented film

処理を行った後、トリミングして 20m/min. の速度で厚さ 10  $\mu$ 、巾 400mm の延伸フィルムを巻き取った。この操作において、延伸温度、フィルムの長さ方向 (MD 方向) に対して直角方向 (TD 方向) の延伸倍率および熱処理温度を種々組み合わせた。尚、MD 方向の延伸倍率はすべて 3.1 倍とした。得られたフィルムについて微結晶サイズ、面配向度、強度、180°C での乾熱収縮率を測定した。その結果を第 1 表に示す。微結晶サイズと面配向度において特定範囲の値を持つフィルムが良好な性能を持つことがわかる。

with a thickness 10 micro- and a width of 400 mm was wound at the rate of 20 m / min.

In this operation, various the draw ratios and the heat processing temperature of the right-angled direction (the TD direction) were combined to the drawing temperature and the length direction (the MD direction) of a film.

In addition, all the draw ratios of the MD direction were increased 3.1 times.

Dry heat shrinkage (fine crystal size, the degree of surface orientation, strength, and 180 degree C) was measured about the obtained film.

The result is shown in Table 1.

It finds that fine crystal size and the film which has the value of a specific range in the degree of surface orientation have a favourable property.

第1表

No.	延伸温度 (°C)	TD方向 延伸倍率	熱処理 温度 (°C)	延伸率 (%)	熱処理 時間 (h)	熱処理 条件 (W/m <sup>2</sup> )		熱収縮率 (%)
						MD	TD	
実験1	140	3.3	240	62	89	18.2	20.3	0.2
実験2	120	3.0	220	43	85	18.7	18.6	0.5
実験3	150	3.0	250	80	81	18.0	18.2	0.1
実験4	130	2.8	210	58	85	18.0	17.9	0.2
実験5	110	3.0	210	60	84	18.1	18.0	0.3
上2実験1	90	3.3	200	37	85	16.8	17.2	4.2
上2実験2	120	2.8	250	47	77	13.6	11.8	0.5
上2実験3	170	3.5	250	85	82	12.6	11.3	0.1

## 【発明の効果】

本発明のフィルムは良好な物性を有する PCHDMT 系ポリエスチル 2 軸延伸フィルムであり、特に工業用耐熱性フィルムとして有用である。

## [EFFECT OF THE INVENTION]

The film of this invention is PCHDMT group polyester biaxially stretched film which has a favourable physical property, and is useful as a heat-resistant film for industry in particular.

## 【特許出願人】

ユニチカ株式会社

## [Patent appearance applicant]

Unitika Ltd.

## **DERWENT TERMS AND CONDITIONS**

*Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.*

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

"WWW.DERWENT.CO.UK" (English)  
"WWW.DERWENT.CO.JP" (Japanese)